

FUEL ELECTRODE MATERIAL FOR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

Patent Number: JP5174833
Publication date: 1993-07-13
Inventor(s): TSUNODA ATSUSHI; others: 02
Applicant(s):: TONEN CORP; others: 01
Requested Patent: ☐ JP5174833
Application Number: JP19910352904 19911217
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/86
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a fuel electrode material for a solid electrolyte fuel cell which has a good gas permeability, electric and chemical reactivity, and conductivity and is never damaged or broken under thermal stress due to the presence of other members.

CONSTITUTION: A fuel electrode material for a solid electrolyte fuel cell comprises ceramics particles coated with a conductive metal material on their surface as well as hydrogen ion conductive ceramic particles. Preferable ceramics particles include those which have the same quality as metallic oxides with high heat resistance and strength such as alumina, magnesia, zirconia, or titania, or solid electrolyte materials. Preferable conductive metals include those which are good at dissociating and adsorbing hydrogen, for example, nickel, cobalt, platinum group noble metals, and alloys thereof, in particular, nickel.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-174833

(43) 公開日 平成5年(1993)7月13日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/86

T

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-352904

(22) 出願日 平成3年(1991)12月17日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(71) 出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター

東京都港区麻布台2丁目3番22号

(72) 発明者 角田 淳

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 瀬戸 浩志

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 久保田 耕平 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質燃料電池用燃料極材料

(57) 【要約】

【構成】 セラミックス粒子の表面に導電性金属材料を被覆させた粒子と酸素イオン伝導性セラミックス粒子からなる固体電解質燃料電池用燃料極材料。好適なセラミックス粒子はアルミナ、クロミタ、マグネシア、ジルコニア、チタニアなどの耐熱性で強度に優れた金属酸化物や、固体電解質材料と同質のものである。好適な導電性金属は水素の解離吸着能に優れた金属、例えばニッケル、コバルト、白金族貴金属、それらの合金、特にニッケルである。

【効果】 上記燃料極材料は良好なガス透過性を有し、電気化学反応性や導電性に優れるとともに、他の部材との間において熱応力による損傷や破壊の生じることのない固体電解質燃料電池用に適する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス粒子の表面に導電性金属材料を被覆させた粒子と酸素イオン伝導性セラミックス粒子からなる固体電解質燃料電池用燃料極材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、良好なガス透過性を有し、電気化学反応性や導電性に優れるとともに、他の部材との間において熱応力による損傷や破壊の生じることのない固体電解質燃料電池に適した燃料極材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体電解質燃料電池用燃料極材料としては、ニッケル金属などの金属粒子の焼結体や、金属粒子とセラミックス粒子の混合物の焼結体などが知られている。

【0003】 しかしながら、ニッケル粒子などの導電性の金属粒子のみを用いて多孔質ニッケル焼結板のような燃料極を構成すると、電気化学反応や導電性には優れているものの、線膨張係数など熱膨張率が固体電解質などの他の部材の材料より大きいために、燃料極と固体電解質やセパレータなどの他の部材との熱膨張特性の不適合などにより、熱応力による歪みで電池の損傷や破壊が生じやすい。また金属アノードは高温における還元雰囲気の下では収縮しやすく、通気性の低下や接触抵抗の増加により電池性能を低下させる。

【0004】 また、熱的歪みを防止するために、金属粒子とセラミックス粒子との混合物を用いて多孔質のサーメット、最も一般的にはニッケルジルコニアサーメットで燃料極を構成すると、他の部材との間における熱膨張特性は近似あるいは適合させることができるが、ジルコニアのような非導電性のセラミックス粒子が分散しているため、導電性が低下する上に、金属の表面積の減少に起因する電気化学反応の低下を免れない。

【0005】 これらの問題を解消すべく、最近、表面にニッケル粒子をコーティングしたセラミックス粒子を燃料極材料に用いて板状に成形し、焼成してなる固体電解質燃料電池用燃料電極が提案されている（特開平3-49156号公報）。

【0006】 しかしながら、この電極は前記粒子を成形板に成形加工し、次いで得られた成形板を焼成して多孔質焼結板として得られるものであって、該電極を用いて固体電解質燃料電池とするには、多孔質である電極板上へ緻密な固体電解質膜を形成するためにEVDプロセスやプラズマ溶射など煩雑で高度な処理工程を必要とし、コスト高になるのを免れない。

【0007】 また、粒子同士の接触は表面のニッケル間でなされるので、金属粒子単独の場合と同様に接触するニッケル同士が融着しやすく、このためガス透過性が低下して電池性能が劣化しやすくなるという欠点を有して

いる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情の下、良好なガス透過性を有し、電気化学反応性や導電性に優れるとともに、他の部材との間において熱応力による損傷や破壊の生じることのない固体電解質燃料電池用燃料極材料を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記の好ましい特徴を有する固体電解質燃料電池用燃料極材料を開発するために種々研究を重ねた結果、表面に導電性金属を被覆したセラミックス粒子と酸素イオン伝導性セラミックス粒子との混合物が、その目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】 すなわち、本発明は、セラミックス粒子の表面に導電性金属材料を被覆させた粒子（以下金属被覆セラミックス粒子という）と酸素イオン伝導性セラミックス粒子との混合物からなる固体電解質燃料電池用燃料極材料を提供するものである。

【0011】 本発明の燃料極材料を構成する一方の成分である金属被覆セラミックス粒子は、無電解めつきなどのめつき法やプラズマ溶射などの溶射法やCVD法などにより得られる。金属被覆セラミックス粒子に用いられるセラミックス粒子は特に制限されないが、好ましくはアルミナ、クロミア、マグネシア、ジルコニア、チタニアなどの耐熱性で機械的強度に優れた金属酸化物や、また使用される固体電解質材料と同質のもの、最も一般的にはイットリア安定化ジルコニア粒子などが熱膨張特性の整合性がよく有利に使用しう。

【0012】 また、導電性金属としては、好ましくは水素の解離吸着能に優れる金属、例えばニッケル、コバルト、白金族貴金属、それらの合金などが挙げられ、特にニッケルが有利である。

【0013】 金属被覆セラミックス粒子においてセラミックス粒子と金属との使用割合は、好ましくは重量比で95:5～10:90の範囲で選ばれる。

【0014】 また、本発明の燃料極材料を構成する他方の成分である酸素イオン伝導性セラミックス粒子としては、例えばジルコニア、又はカルシアやマグネシアなどのアルカリ土類金属酸化物やイットリア、セリア、酸化ランタンなどの希土類元素の酸化物を含有するジルコニアの他、セリアや希土類元素の酸化物を含有するセリアなどが挙げられる。熱膨張特性を考慮するならば、電解質材料と同質の材料を使用するのが有利であり、イットリア安定化又は部分安定化ジルコニア粒子がより好ましい。

【0015】 これらの両成分すなわち金属被覆セラミックス粒子とセラミックス粒子との使用割合は、好ましく

3

は重量比で40:60~90:10の範囲で選ばれる。

【0016】次に、本発明は、上記燃料極材料を用いて形成した燃料極を包含する。

【0017】金属被覆セラミックス粒子と酸素イオン伝導性セラミックス粒子とからなる燃料極材料から電極を形成するには、例えば次のような方法が用いられる。

【0018】① 電極材料の混合物を加圧し、所要の形状、例えば板状や膜状などに賦形したのち、1300~1400℃の高温で焼結する。

【0019】② 電極材料を含むグリーンシートを加熱焼成し、引き続きより高温での加熱により焼結する。 10

【0020】③ 焼結電解質板に電極材料を分散させたスラリーを塗布するか、あるいは電極材料を含むグリーンシートを重ねて加熱焼成したのち、高温で焼結し、電解質と電極の積層焼結体を形成させる。

【0021】④ 電解質グリーンシートと電極材料を含むグリーンシートを重ねて一体焼結体を形成させる。

【0022】上記グリーンシート又はスラリーを作製するには、バインダー（粘結剤）としてポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、メチルセルロースなどが、また溶剤としてはアルコール、ケトン、芳香族類の有機溶剤、水などが用いられ、その他フタル酸エステルなどの可塑剤や必要に応じ分散剤などが用いられる。 20

【0023】電解質材料は、ガス透過性を有するものであれば特に制限されず、例えばイットリア安定化ジルコニア（YSZ）、カルシア安定化ジルコニア（CSZ）のような安定化ジルコニアや、これらにアルミナのような金属酸化物を添加した公知のものが挙げられる。

【0024】本発明においては、上記のようにして得られた、燃料極を電解質板を挟んでカソード（空気極）に対向して配置するか、あるいは一体焼結により形成された単電池を集電材と交互に集積することで固体電解質燃料電池が形成される。 30

【0025】前記集電材は、通常セパレータと端子板からなる。

【0026】セパレータは、単電池数より1個少ない、ガス透過性のない緻密な導電板であり、両面に通常は片面と他面の溝が互いに交差方向となるように施されてそれぞれ燃料ガス及び酸化剤ガスのガス流路が形成されている。また、端子板は、ガス透過性のない緻密な2枚の導電板であり、各片面に通常複数の平行溝加工を施してそれぞれ酸化剤ガスのガス流路及び燃料ガスのガス流路が形成されている。 40

【0027】このように、セパレータは隣接する単セルの電極間を電気的に接続するとともに、両面に燃料ガス及び酸化剤ガスの流路となる溝が形成され、各流路はそれぞれセルのカソード側及び燃料極側における各ガスの通路を構成する。各ガス通路となる溝は通常は平行に複数設けられ、片面の溝と他面の溝とは互いに交差方向、好ましくは直角方向に配置される。このように配置すれ 50

4

ば、セルを集積後、燃料ガスの入口及び出口、酸化剤ガスの入口及び出口をそれぞれ同じ側端面上に配置することができ、集積セルとしてガス供給・排出系の構成を簡単かつ容易とすることができる。

【0028】セパレータ及び端子板に用いる上記導電板としては、通常、ニッケル、コバルトなどの金属、ニッケル、クロム、コバルト、鉄などを含む耐熱合金、各種焼結体などが用いられる。この焼結体としては、例えばアルカリ土類金属及びCo、Ni、Fe、Znその他金属をドープしたランタンクロマイト系複合酸化物、炭化ケイ素、ケイ素化モリブデン、ケイ素化クロムなどの導電性セラミックス、金属材料と耐熱性無機化合物とを非酸化性雰囲気、例えば還元雰囲気下あるいは真空中で焼成した焼結体などが挙げられる。上記金属材料としては、例えばニッケル金属、ニッケル基合金、コバルト金属、コバルト基合金、鉄金属、鉄基合金などが挙げられ、このニッケル基合金としては、Ni-Cr系合金、Ni-Cr-Fe系合金、Ni-Cr-Mo系合金、Ni-Cr-Mo-Co系合金、Ni-Cr-Mo-Fe系合金などが、またコバルト基合金としては、Co-Cr系合金、Co-Cr-Fe系合金、Co-Cr-W系合金、Co-Cr-Ni-W系合金などが、また鉄基合金としては、Fe-Ni-Cr系合金、Fe-Cr-Ni系合金、Fe-Cr-Ni-Co系合金などがそれぞれ挙げられる。また、耐熱性無機化合物としては、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、酸化インジウム、酸化第二スズ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ランタンクロマイト系複合酸化物、イットリウムクロマイト系複合酸化物などが挙げられる。

【0029】次に、本発明の燃料電池の好適な態様を説明する。上記したように電極材料を分散させたスラリーを塗布するか、あるいは電極材料を含むグリーンシートを重ねた固体電解質板、セパレータ、及び端子板を用い、該固体電解質板をセパレータを介して積層し単セルの多段直列構造体を形成し、単セルの積層数を適宜調整し、両端に端子板をそれぞれ設けることにより、多数の単セルからなる直列型の積層多段セルからなる電池本体を組み立てる。その際、該固体電解質板とセパレータ及び端子板との間にセパレータ及び端子板の溝方向に沿う端縁部において封止剤を介在させてガスリークしないように封止するのがよい。

【0030】これら電解質板、セパレータ及び端子板を前記したように積層して電池本体を形成する際に用いられる前記封止剤は、電池の作動温度において軟化状態となるか、あるいは該作動温度以上の軟化温度を有し、該作動温度で固化するものであって、しかも該作動温度で燃料ガスや酸化剤ガス等の原料ガス及び発生ガスに対して耐食性があるもの、例えば燃料ガスに水素、酸化剤ガスに酸素又は空気を用いた場合には耐還元性、耐酸化性及び耐水蒸気性があるものであれば特に制限されない

5

が、軟化点が500℃以上好ましくは600℃~1200℃のガラスが好ましい。このようなガラスとしては、例えばソーダライムガラス、硼酸塩ガラス、硼ケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラスなどが挙げられる。これらのガラスは板状、フェルト状として用いる他、有機バインダーなどの有機物質に分散させてペースト状とし、これを所要の封止部に塗布し、電池を組み立てたのち、該有機物質を焼去して該ガラスを還元させるようにしてもよい。

【0031】上記封止剤の介在手段としては、例えば塗布電極を形成した固体電解質板及びセパレータの少なくとも一方の表面上に上記ペースト状のガラスすなわちガラスペーストを塗布して積層する手段、塗布電極を形成した固体電解質板とセパレータの間に上記ガラスを挟持して積層する手段、塗布電極を形成した固体電解質板及びセパレータの少なくとも一方の表面上に上記ガラスペーストを塗布し、これらの間に上記ガラスを介在させて積層する手段などが挙げられる。

【0032】また、ガスリーク防止用封止剤を有機物質に分散させてペースト状として用いる場合には、該ペースト状物を所要の封止部に塗布し、電池を組み立てたのち、好ましくは後記のマニホールド内へ電池を収めたのち、該有機物質を乾燥、蒸発あるいはバーンアウトにより除去してガスリーク防止用封止材を還元させるようにする。

【0033】また、本発明においては、こうして組み立てられた電池本体すなわち積層多段セルに燃料ガス、空気等の酸化剤ガスの給、排気管を備えたマニホールドを取り付けることにより、所要の燃料電池が作製される。このマニホールドの1例としては、その内面と、これに内接するセルの周面とにより仕切られた四室が燃料ガス及び酸化剤ガスの供給、排出空間となってガス通路の形成部材となるとともに外壁にもなる筒型構造のものが挙げられる。

【0034】この筒型のマニホールドは通常筒部と筒部を受ける底部と蓋からなるが、筒部と底部を一体化してもよい。マニホールドの筒部の形状は電池本体の形状に応じ適宜選定されるが、通常はセルが正方形状であるので、円筒状である。

【0035】また、本発明は上記のようにして製作した固体電解質燃料電池組立体も包含する。

【0036】

【発明の効果】本発明の燃料極材料は、良好なガス透過性を有し、電気化学反応性や導電性に優れるとともに、他の部材との間において熱応力による損傷や破壊の生じることのない燃料極を与える。

【0037】また、本発明の固体電解質燃料電池は、電気化学反応や導電性に優れるとともに、熱応力による損傷や破壊を生じることがない。

【0038】さらに、本発明方法によれば、上記燃料極 50

6

材料又は燃料極を用い、簡単に組立容易に効率よく工業的に、電気化学反応や導電性に優れるとともに、熱応力による損傷や破壊の生じることのない固体電解質型燃料電池を作製することができる。

【0039】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0040】実施例

3段直列セルの固体電解質型燃料電池を以下のとおり作製した。固体電解質板には、イットリウムを3モル%添加した部分安定化ジルコニア（以下安定化ジルコニアという）からなる50×50×0.2mmの焼成した板状物を用いた。そして、酸素通路側にLa_{0.9} Sr_{0.1} MnO₃粒子（平均粒径5μm）を分散させた塗布液を厚さ0.3mmに塗布し、水素通路側に安定化ジルコニア粒子（平均粒径50μm）の表面にNiを被覆したものの（安定化ジルコニア：Ni=1/1重量比）70重量%とジルコニア粒子（平均粒径30μm）30重量%からなる混合物3重量部をポリビニルピチラールのテルピネオール溶液7重量部に分散させた塗布液を厚さ0.3mmに塗布して各塗布電極を形成させた。セパレータ及び端子板の集電体はNi系合金製の50×50×5mmの平板にガス流路として溝幅2mm、深さ1.0mmの溝を設けたものを用いた。

【0041】この固体電解質板と集電体を単セルが3層になるように積層し、固体電解質板と集電体の間に軟化点が約800℃のガラスペーストを塗布してガス封止用とした。このガラスペーストは電池の作動温度で軟化してガスを封止する。

【0042】こうして集積した電池本体を円筒状アルミナ製マニホールド内に収納した。マニホールドと電池本体との接触部分はガラスペーストを塗布してガス封止用とした。電気の取り出し部である端子には、白金リード線を溶接し、電気的に接続した。

【0043】このようにして作製した燃料電池を加熱した。すなわち、室温から150℃までは1℃/分で加熱し、150℃から300℃までは5℃/分で昇温し、ガラスペーストの溶媒、塗布電極の溶媒を蒸発させた。300℃以上では、水素通路側に燃料極の酸化を防止するため、窒素ガスを流し、5℃/分で1000℃まで昇温した。その後、1000℃に保持して燃料極側に水素、カソード側に酸素を流し、発電を開始した。開放電圧はいずれの場合も（1.28V）であり、ガスクロスリークは水素の0.1%以下であった。

【0044】この電池の電流-電圧特性（放電特性）を表1に示す。

【0045】

【表1】

(5)

特開平5-174833

7

8

| 電 圧 (V) | 電 流 (A) |
|---------|---------|
| 1.28 | 0 |
| 1.10 | 0.36 |
| 1.00 | 0.90 |
| 0.80 | 3.20 |
| 0.60 | 5.75 |

*実施例の燃料極原料の混合物に代えて平均粒径 $5\mu\text{m}$ のNi粉末と平均粒径 $50\mu\text{m}$ の安定化ジルコニア粉末を重量比1:1の割合で混合した混合物、及び安定化ジルコニア粒子(平均粒径 $50\mu\text{m}$)の表面にNiを被覆したもの(安定化ジルコニア:Ni=1/1重量比)をそれぞれ用いたこと以外は実施例と同様にして各燃料電池を作製した。この各電池を実施例と同様に、加熱後、発電させて求めた電流-電圧特性(放電特性)を表2に示す。

10 [0047]

[表2]

オーミック抵抗は $40\text{m}\Omega$ であった。

[0046] 比較例1、2

*

| | 電 圧 (V) | 電 流 (A) |
|------|---------|---------|
| 比較例1 | 1.28 | 0 |
| | 1.10 | 0.22 |
| | 1.00 | 0.57 |
| | 0.80 | 2.06 |
| | 0.60 | 3.71 |
| 比較例2 | 1.28 | 0 |
| | 1.10 | 0.33 |
| | 1.00 | 0.86 |
| | 0.80 | 3.10 |
| | 0.60 | 5.58 |

各電池のオーミック抵抗はそれぞれ $50\text{m}\Omega$ 及び $40\text{m}\Omega$ であった。

【手続補正書】

【提出日】平成4年11月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス粒子の表面に導電性金属材料を被覆させた粒子と酸素イオン伝導性セラミックス粒子からなる固体電解質燃料電池用燃料極材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、良好なガス透過性を有し、電気化学反応性や導電性に優れるとともに、他の部材との間において熱応力による損傷や破壊の生じることのない固体電解質燃料電池に適した燃料極材料に関する。

[0002]

【従来の技術】固体電解質燃料電池用燃料極材料としては、ニッケル金属などの金属粒子の焼結体や、金属粒子とセラミックス粒子の混合物の焼結体などが知られている。

【0003】しかしながら、ニッケル粒子などの導電性の金属粒子のみを用いて多孔質ニッケル焼結板のような燃料極を構成すると、電気化学反応や導電性には優れているものの、線膨張係数など熱膨張率が固体電解質などの他の部材の材料より大きいために、燃料極と固体電解質やセパレータなどの他の部材との熱膨張特性の不適合などにより、熱応力による歪みで電池の損傷や破壊が生

じやすい。また金属アノードは高温における還元雰囲気の下では収縮しやすく、通気性の低下や接触抵抗の増加により電池性能を低下させる。

【0004】また、熱的歪みを防止するために、金属粒子とセラミックス粒子との混合物を用いて多孔質のサーメット、最も一般的にはニッケルジルコニアサーメットで燃料極を構成すると、他の部材との間における熱膨張特性は近似あるいは適合させることができるが、ジルコニアのような非導電性のセラミックス粒子が分散しているため、導電性が低下する上に、金属の表面積の減少に起因する電気化学反応の低下を免れない。

【0005】これらの問題を解消すべく、最近、表面にニッケル粒子をコーティングしたセラミックス粒子を燃料極材料に用いて板状に成形し、焼成してなる固体電解質燃料電池用燃料極が提案されている（特開平3-49156号公報）。

【0006】しかしながら、この電極は前記粒子を成形板に成形加工し、次いで得られた成形板を焼成して多孔質焼結板として得られるものであって、該電極を用いて固体電解質燃料電池とするには、多孔質である電極板上へ緻密な固体電解質膜を形成するためにEVDプロセスやプラズマ溶射など煩雑で高度な処理工程を必要とし、コスト高になるのを免れない。

【0007】また、粒子同士の接触は表面のニッケル間でなされるので、金属粒子単独の場合と同様に接触するニッケル同士が融着しやすく、このためガス透過性が低下して電池性能が劣化しやすくなるという欠点を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情の下、良好なガス透過性を有し、電気化学反応性や導電性に優れるとともに、他の部材との間において熱応力による損傷や破壊の生じることのない固体電解質燃料電池用燃料極材料を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の好ましい特徴を有する固体電解質燃料電池用燃料極材料を開発するために種々研究を重ねた結果、表面に導電性金属を被覆したセラミックス粒子と酸素イオン伝導性セラミックス粒子との混合物が、その目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、セラミックス粒子の表面に導電性金属材料を被覆させた粒子（以下金属被覆セラミックス粒子という）と酸素イオン伝導性セラミックス粒子との混合物からなる固体電解質燃料電池用燃料極材料を提供するものである。

【0011】本発明の燃料極材料を構成する一方の成分である金属被覆セラミックス粒子は、無電解めつきなど

のめつき法やプラズマ溶射などの溶射法やCVD法などにより得られる。金属被覆セラミックス粒子に用いられるセラミックス粒子は特に制限されないが、好ましくはアルミナ、クロミア、マグネシア、ジルコニア、チタニアなどの耐熱性で機械的強度に優れた金属酸化物や、また使用される固体電解質材料と同質のもの、最も一般的にはイットリア安定化ジルコニア粒子などが熱膨張特性の整合性がよく有利に使用しうる。

【0012】また、導電性金属としては、好ましくは水素の解離吸着能に優れる金属、例えばニッケル、コバルト、白金族貴金属、それらの合金などが挙げられ、特にニッケルが有利である。

【0013】金属被覆セラミックス粒子においてセラミックス粒子と金属との使用割合は、好ましくは重量比で95:5~10:90の範囲で選ばれる。

【0014】また、本発明の燃料極材料を構成する他方の成分である酸素イオン伝導性セラミックス粒子としては、例えばジルコニア、又はカルシアやマグネシアなどのアルカリ土類金属酸化物やイットリア、セリア、酸化ランタンなどの希土類元素の酸化物を含有するジルコニアの他、セリアや希土類元素の酸化物を含有するセリアなどが挙げられる。熱膨張特性を考慮するならば、電解質材料と同質の材料を使用するのが有利であり、イットリア安定化又は部分安定化ジルコニア粒子がより好ましい。

【0015】これらの両成分すなわち金属被覆セラミックス粒子とセラミックス粒子との使用割合は、好ましくは重量比で40:60~90:10の範囲で選ばれる。

【0016】次に、本発明は、上記燃料極材料を用いて形成した燃料極を包含する。

【0017】金属被覆セラミックス粒子と酸素イオン伝導性セラミックス粒子とからなる燃料極材料から電極を形成するには、例えば次のような方法が用いられる。

【0018】① 電極材料の混合物を加圧し、所要の形状、例えば板状や膜状などに賦形したのち、1300~1400℃の高温で焼結する。

【0019】② 電極材料を含むグリーンシートを加熱焼成し、引き続くより高温での加熱により焼結する。

【0020】③ 焼結電解質板に電極材料を分散させたスラリーを塗布するか、あるいは電極材料を含むグリーンシートを重ねて加熱焼成したのち、高温で焼結し、電解質と電極の積層焼結体を形成させる。

【0021】④ 電解質グリーンシートと電極材料を含むグリーンシートを重ねて一体焼結体を形成させる。

【0022】上記グリーンシート又はスラリーを作製するには、バインダー（粘結剤）としてポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、メチルセルロースなどが、また溶剤としてはアルコール、ケトン、芳香族類の有機溶剤、水などが用いられ、その他フタル酸エステルなどの可塑剤や必要に応じ分散剤などが用いられる。

【0023】電解質材料は、ガス透過性を有するものであれば特に制限されず、例えばイットリア安定化ジルコニア（YSZ）、カルシア安定化ジルコニア（CSZ）のような安定化ジルコニアや、これらにアルミナのような金属酸化物を添加した公知のものが挙げられる。

【0024】本発明においては、上記のようにして得られた、燃料極を電解質板を挟んでカソード（空気極）に対向して配置するか、あるいは一体焼結により形成された単電池を集電材と交互に集積することで固体電解質燃料電池が形成される。

【0025】前記集電材は、通常セパレータと端子板からなる。

【0026】セパレータは、単電池数より1個少ない、ガス透過性のない緻密な導電板であり、両面に通常は片面と他面の溝が互いに交差方向となるように施されてそれぞれ燃料ガス及び酸化剤ガスのガス流路が形成されている。また、端子板は、ガス透過性のない緻密な2枚の導電板であり、各片面に通常複数の平行溝加工を施してそれぞれ酸化剤ガスのガス流路及び燃料ガスのガス流路が形成されている。

【0027】このように、セパレータは隣接する単セルの電極間を電気的に接続するとともに、両面に燃料ガス及び酸化剤ガスの流路となる溝が形成され、各流路はそれぞれセルのカソード側及び燃料極側における各ガスの通路を構成する。各ガス通路となる溝は通常は平行に複数配設され、片面の溝と他面の溝とは互いに交差方向、好ましくは直角方向に配置される。このように配置すれば、セルを集積後、燃料ガスの入口及び出口、酸化剤ガスの入口及び出口をそれぞれ同じ側端面上に配置することができ、集積セルとしてガス供給・排出系の構成を簡単かつ容易とすることができる。

【0028】セパレータ及び端子板に用いる上記導電板としては、通常、ニッケル、コバルトなどの金属、ニッケル、クロム、コバルト、鉄などを含む耐熱合金、各種焼結体などが用いられる。この焼結体としては、例えばアルカリ土類金属及びCo、Ni、Fe、Znその他金属をドーブしたランタンクロマイト系複合酸化物、炭化ケイ素、ケイ素化モリブデン、ケイ素化クロムなどの導電性セラミックス、金属材料と耐熱性無機化合物とを非酸化性雰囲気、例えば還元雰囲気下あるいは真空中で焼成した焼結体などが挙げられる。上記金属材料としては、例えばニッケル金属、ニッケル基合金、コバルト金属、コバルト基合金、鉄金属、鉄基合金などが挙げられ、このニッケル基合金としては、Ni-Cr系合金、Ni-Cr-Fe系合金、Ni-Cr-Mo系合金、Ni-Cr-Mo-Co系合金、Ni-Cr-Mo-Fe系合金などが、またコバルト基合金としては、Co-Cr系合金、Co-Cr-Fe系合金、Co-Cr-W系合金、Co-Cr-Ni-W系合金などが、また鉄基合金としては、Fe-Ni-Cr系合金、Fe-Cr-Ni

i系合金、Fe-Cr-Ni-Co系合金などがそれぞれ挙げられる。また、耐熱性無機化合物としては、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、酸化インジウム、酸化第二スズ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ランタンクロマイト系複合酸化物、イットリウムクロマイト系複合酸化物などが挙げられる。

【0029】次に、本発明の燃料電池の好適な態様を説明する。上記したように電極材料を分散させたスラリーを塗布するか、あるいは電極材料を含むグリーンシートを重ねた固体電解質板、セパレータ、及び端子板を用い、該固体電解質板をセパレータを介して積層し単セルの多段直列構造体を形成し、単セルの積層数を適宜調整し、両端に端子板をそれぞれ設けることにより、多数の単セルからなる直列型の積層多段セルからなる電池本体を組み立てる。その際、該固体電解質板とセパレータ及び端子板との間にセパレータ及び端子板の溝方向に沿う端縁部において封止剤を介在させてガスリークしないように封止するのがよい。

【0030】これら電解質板、セパレータ及び端子板を前記したように積層して電池本体を形成する際に用いられる前記封止剤は、電池の作動温度において軟化状態となるか、あるいは該作動温度以上の軟化温度を有し、該作動温度で固化するものであって、しかも該作動温度で燃料ガスや酸化剤ガス等の原料ガス及び発生ガスに対して耐食性があるもの、例えば燃料ガスに水素、酸化剤ガスに酸素又は空気を用いた場合には耐還元性、耐酸化性及び耐水蒸気性があるものであれば特に制限されないが、軟化点が500℃以上好ましくは600℃～1200℃のガラスが好ましい。このようなガラスとしては、例えばソーダライムガラス、硼酸塩ガラス、硼ケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラスなどが挙げられる。これらのガラスは板状、フェルト状として用いる他、有機バインダーなどの有機物質に分散させてペースト状とし、これを所要の封止部に塗布し、電池を組み立てたのち、該有機物質を焼去して該ガラスを復元させるようにしてもよい。

【0031】上記封止剤の介在手段としては、例えば塗布電極を形成した固体電解質板及びセパレータの少なくとも一方の表面上に上記ペースト状のガラスすなわちガラスペーストを塗布して積層する手段、塗布電極を形成した固体電解質板とセパレータの間に上記ガラスを挟持して積層する手段、塗布電極を形成した固体電解質板及びセパレータの少なくとも一方の表面上に上記ガラスペーストを塗布し、これらの間に上記ガラスを介在させて積層する手段などが挙げられる。

【0032】また、ガスリーク防止用封止剤を有機物質に分散させてペースト状として用いる場合には、該ペースト状物を所要の封止部に塗布し、電池を組み立てたのち、好ましくは後記のマニホールド内へ電池を収めたのち、該有機物質を乾燥、蒸発あるいはバーニアウトによ

り除去してガスリーク防止用封止材を復元させるようにする。

【0033】また、本発明においては、こうして組み立てられた電池本体すなわち積層多段セルに燃料ガス、空気等の酸化剤ガスの給、排気管を備えたマニホールドを取り付けることにより、所要の燃料電池が作製される。このマニホールドの1例としては、その内面と、これに内接するセルの周面とにより仕切られた四室が燃料ガス及び酸化剤ガスの供給、排出空間となってガス通路の形成部材となるとともに外壁にもなる筒型構造のものが挙げられる。

【0034】この筒型のマニホールドは通常筒部と筒部を受ける底部と蓋からなるが、筒部と底部を一体化してもよい。マニホールドの筒部の形状は電池本体の形状に依り適宜選定されるが、通常はセルが正方形状であるので、円筒状である。

【0035】また、本発明は上記のようにして製作した固体電解質燃料電池組立体も包含する。

【0036】

【発明の効果】本発明の燃料極材料は、良好なガス透過性を有し、電気化学反応性や導電性に優れるとともに、他の部材との間において熱応力による損傷や破壊の生じることのない燃料極を与える。

【0037】また、本発明の固体電解質燃料電池は、電気化学反応や導電性に優れるとともに、熱応力による損傷や破壊を生じることがない。

【0038】さらに、本発明方法によれば、上記燃料極材料又は燃料極を用い、簡単に組立容易に効率よく工業的に、電気化学反応や導電性に優れるとともに、熱応力による損傷や破壊の生じることのない固体電解質型燃料電池を作製することができる。

【0039】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0040】実施例

3段直列セルの固体電解質型燃料電池を以下のとおり作製した。固体電解質板には、イットリアを3モル%添加した部分安定化ジルコニア（以下安定化ジルコニアという）からなる $50 \times 50 \times 0.2$ mmの焼成した板状物を用いた。そして、酸素通路側に $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 粒子（平均粒径 $5 \mu\text{m}$ ）を分散させた塗布液を厚さ 0.3 mmに塗布し、水素通路側に安定化ジルコニア粒子（平均粒径 $50 \mu\text{m}$ ）の表面にNiを被覆したものの（安定化ジルコニア：Ni=1/1重量比）70重量%とジルコニア粒子（平均粒径 $30 \mu\text{m}$ ）30重量%からなる混合物3重量部をポリビニルブチラルのテルピネオール溶液7重量部に分散させた塗布液を厚さ 0.3 mmに塗布して各塗布電極を形成させた。セパレータ及び端子板の集電体はNi系合金製の $50 \times 50 \times 5$ mmの平板にガス流路として溝幅 2 mm、深さ 1.0 mmの

溝を設けたものを用いた。

【0041】この固体電解質板と集電体を単セルが3層になるように積層し、固体電解質板と集電体の間に軟化点が約 800°C のガラスペーストを塗布してガス封止用とした。このガラスペーストは電池の作動温度で軟化してガスを封止する。

【0042】こうして集積した電池本体を円筒状アルミナ製マニホールド内に収納した。マニホールドと電池本体との接触部分はガラスペーストを塗布してガス封止用とした。電気の取り出し部である端子には、白金リード線を溶接し、電気的に接続した。

【0043】このようにして作製した燃料電池を加熱した。すなわち、室温から 150°C までは $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱し、 150°C から 300°C までは $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、ガラスペーストの溶媒、塗布電極の溶媒を蒸発させた。 300°C 以上では、水素通路側に燃料極の酸化を防止するため、窒素ガスを流し、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 1000°C まで昇温した。その後、 1000°C に保持して燃料極側に水素、カソード側に酸素を流し、発電を開始した。開放電圧はいずれの場合も（ 1.28V ）であり、ガスクロスリークは水素の 0.1% 以下であった。

【0044】この電池の電流-電圧特性（放電特性）を表1に示す。

【0045】

【表1】

| 電 圧 (V) | 電 流 (A) |
|---------|---------|
| 1.28 | 0 |
| 1.10 | 0.36 |
| 1.00 | 0.90 |
| 0.80 | 3.20 |
| 0.60 | 5.75 |

オーミック抵抗は $40\text{m}\Omega$ であった。

【0046】比較例1、2

実施例の燃料極原料の混合物に代えて平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のNi粉末と平均粒径 $50 \mu\text{m}$ の安定化ジルコニア粉末を重量比1：1の割合で混合した混合物、及び安定化ジルコニア粒子（平均粒径 $50 \mu\text{m}$ ）の表面にNiを被覆したものの（安定化ジルコニア：Ni=1/1重量比）をそれぞれ用いたこと以外は実施例と同様にして各燃料電池を作製した。この各電池を実施例と同様に、加熱後、発電させて求めた電流-電圧特性（放電特性）を表2に示す。

【0047】

【表2】

| | 電 圧 (V) | 電 流 (A) |
|----------|---------|---------|
| 比較例 1 | 1.28 | 0 |
| | 1.10 | 0.22 |
| | 1.00 | 0.57 |
| | 0.80 | 2.06 |
| | 0.60 | 3.71 |
| 比較例 2 | 1.28 | 0 |
| | 1.10 | 0.33 |
| | 1.00 | 0.86 |
| | 0.80 | 3.10 |
| | 0.60 | 5.58 |

各電池のオーミック抵抗はそれぞれ50mΩ及び40mΩであった。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 利彦
 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
 号 東燃株式会社総合研究所内